

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 G102PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/019171	国際出願日 (日.月.年) 22.12.2004	優先日 (日.月.年) 24.12.2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. C01G43/00(2006.01), G21C3/62(2006.01)		
出願人（氏名又は名称） 原子燃料工業株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。 a. <input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で <u>7</u> ページである。 ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照） ☒ 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
b. <input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第802号参照)
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
<input checked="" type="checkbox"/> 第I欄 国際予備審査報告の基礎 <input type="checkbox"/> 第II欄 優先権 <input type="checkbox"/> 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 <input type="checkbox"/> 第IV欄 発明の単一性の欠如 <input checked="" type="checkbox"/> 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 <input type="checkbox"/> 第VI欄 ある種の引用文献 <input type="checkbox"/> 第VII欄 国際出願の不備 <input checked="" type="checkbox"/> 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.10.2005	国際予備審査報告を作成した日 12.04.2006
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

第I欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

出願時の言語による国際出願
 出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))
 国際公開 (PCT規則12.4(a))
 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条 (PCT第14条) の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

出願時の国際出願書類

明細書

第 2, 5-8, 11-23	ページ、出願時に提出されたもの
第 1, 3, 4, 9, 10	ページ*、21.10.2005 付けて国際予備審査機関が受理したもの
第 _____	ページ*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

請求の範囲

第 4-11, 15-17	項、出願時に提出されたもの
第 _____	項*、PCT第19条の規定に基づき補正されたもの
第 3	項*、21.10.2005 付けて国際予備審査機関が受理したもの
第 12-14	項*、24.03.2006 付けて国際予備審査機関が受理したもの

図面

第 1/3-3/3	ページ/図、出願時に提出されたもの
第 _____	ページ/図*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
第 _____	ページ/図*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input checked="" type="checkbox"/> 請求の範囲	第 1, 2	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表 (具体的に記載すること)	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)	_____	

4. この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表 (具体的に記載すること)	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)	_____	

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 3-17	有
	請求の範囲	無
進歩性 (I S)	請求の範囲 3-17	有
	請求の範囲	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲 3-17	有
	請求の範囲	無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1：JP 2003-509659 A(ヨーロピーアン コンミュニティ(エセ)) 2003.3.11
 文献2：JP 5-279043 A(原子燃料工業株式会社) 1993.10.26
 文献3：JP 9-054187 A(原子燃料工業株式会社) 1997.2.25
 文献4：JP 6-191851 A(原子燃料工業株式会社) 1994.7.12
 文献5：JP 6-294881 A(ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1994.10.21
 文献6：JP 8-151204 A(日本原子力研究所) 1996.6.11

請求の範囲3-8, 12-14に係る発明は国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、自明なものともいえない。

特に、硝酸ウラニル溶液とテトラヒドロフルオロアルコールとを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調整し、ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルオロアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調整し、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを混合して、15°Cにおける粘土を 4.0×10^{-2} ～ 6.5×10^{-2} Pa·sに調整する点は記載されていない。

(本願明細書[0019]-[0021]等参照)

請求の範囲9-11に係る発明は国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、自明なものともいえない。

特に、硝酸ウラニルとポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルオロアルコールとを含有してなる滴下原液の調整方法であって、ポリビニルアルコールは乾燥重量で秤量して用いる点について記載されていない。

請求の範囲15-17に係る発明は国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、自明なものともいえない。

特に、重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液を調整するのに使用されるポリビニルアルコール溶液の調整方法であって、ポリビニルアルコールと水とを混合して、6～9質量%のポリビニルアルコール水溶液を調整し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルオロアルコールとを混合する点について記載されていない。

第VIII欄 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求項 9-11について

本件発明は、真球度が良好で、内部組織も良好である重ウラン酸アンモニウム粒子を得ることができ、ひいては良好な真球度を有する燃料核粒子を歩留まりよく製造するとのできる重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液を調整することを課題とした（本件明細書〔0016〕）、請求項9-11は「ポリビニルアルコールは乾燥重量で秤量して用いる」構成により該課題を解決するものと解される。一方本願発明の効果は実施例等の記載から原液の粘度等を調整することにより達成されるものであり、前記構成によってのみ前記課題が解決されるものとも認められず、請求項9-11は明細書によって十分に裏付けされていない。

請求項 15-17について

本件発明は、真球度が良好で、内部組織も良好である重ウラン酸アンモニウム粒子を得ることができ、ひいては良好な真球度を有する燃料核粒子を歩留まりよく製造するとのできる重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液を調整することを課題とした（本件明細書〔0016〕）、請求項15-17は「重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液を調整するのに使用されるポリビニルアルコール溶液の調整方法であって、ポリビニルアルコールと水とを混合して、6～9質量%のポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合する」構成により該課題を解決するものと解される。一方本件明細書の記載をみても、前記構成によってのみ前記課題が解決されるものとも認められず、請求項15-17は明細書によって十分に裏付けされていない。

明細書

滴下原液の調製方法、硝酸ウラニル溶液の調製方法、及びポリビニルアルコール溶液の調製方法

技術分野

[0001] この発明は、滴下原液の調製方法、硝酸ウラニル溶液の調製方法、及びポリビニルアルコール溶液の調製方法に關し、更に詳しくは、高温ガス炉用燃料核製造に使用される真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することができる硝酸ウラニル含有の滴下原液の調製方法、並びにその滴下原液の調製に使用される硝酸ウラニル溶液及びポリビニルアルコール溶液の調製方法に関する。

背景技術

[0002] 高温ガス炉は、高温ガス炉用燃料を投入する炉心構造を、熱容量が大きくて高温健全性の良好な黒鉛で、構成している。この高温ガス炉においては、高温下でも化学反応が起こらなくて安全性が高いと評価されているヘリウムガス等の気体を冷却ガスとして用いているので、出口温度が高い場合でも冷却ガスを安全に取り出すことができる。したがって、約1000°Cくらいにまで高温にされた前記冷却ガスは、発電はもちろん水素製造や化学プラント等、幅広い分野での熱利用を可能にするものである。

[0003] 一方、この高温ガス炉に投入される高温ガス炉用燃料は、一般的に、燃料核と、この燃料核の周囲に被覆された被覆層とを備えて成る。燃料核は、例えば、二酸化ウランをセラミックス状に焼結してなる直径約350~650 μmの微小粒子である。

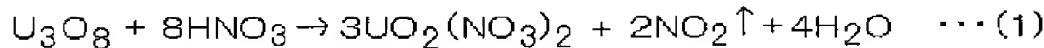
[0004] 被覆層は、一般的に複数の層構造を有する。4層構造を有する被覆層は、燃料核表面側より、第一層、第二層、第三層、および第四層と称される。燃料核と4層の被覆層から構成される被覆粒子の直径は、例えば、約500 μm~1000 μmである。

[0005] 燃料核は、重ウラン酸アンモニウム粒子製造装置を用いて、以下のようにして製造される。まず、酸化ウランの粉末を硝酸に溶かして硝酸ウラニル溶液とする。次に、この硝酸ウラニル溶液と純水および増粘剤等とを混合し、攪拌して滴下原液とする。この滴下原液は滴下原液貯留槽に貯留される。調製された滴下原液は、所定の温度

を得ることができないという問題がある。

[0011] ところで、硝酸ウラニルは、硝酸と酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランとを以下のように反応させて調製されていた。

[0012] [化1]



[0013] この反応式によると、ウラン1モルに対して2.66モル以上の硝酸を使用すると未反応の酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランを生じさせることなく硝酸ウラニルを調製することができると、化学量論的に考えることができた。ところが、硝酸を過剰に使用する従来の方法では、費用がかかり、しかも、廃液中の窒素濃度が高くならざるを得ず、環境負荷を増大させていた。といって、ウラン1モルに対して硝酸の使用量を2.66モルよりも少なくすると、化学量論的見地からすると、未反応の酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランが残存してしまい、この未反応の酸化ウラン、例えば、未反応の八酸化三ウランが硝酸ウラニル原液中に含まれてしまって重ウラン酸アンモニウム粒子を設計通りに製造することができず、また、真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することができないと予想された。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] この発明は従来の問題点を解消することを課題とする。

[0015]

[0016] この発明は、真球度が良好であり、内部組織も良好である重ウラン酸アンモニウム粒子を得ることができ、ひいては良好な真球度を有する燃料核粒子を歩留まりよく製造することのできる重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液の調製方法を提供することをその課題とする。

[0017] この発明は、ウランに対する硝酸の使用量を少なくした反応条件で硝酸と酸化ウランとを反応させるにもかかわらず、品質の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を製造することができ、かつ、環境への負荷を軽減することができる硝酸ウラニル溶液の安

価な調製方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0018] 前記課題を解決するための手段として、

請求項3は、

高温ガス炉用の核燃料を製造するために用いられる重ウラン酸アモニウム粒子を製造するための滴下原液の調製方法であって、硝酸ウラニル溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調製し、ポリビニルアルコールを水に溶解してポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調製し、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを混合して、15°Cにおける粘度を $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2}$ Pa·sに調製することを特徴とする滴下原液の調製方法であり、

請求項4は、

滴下原液全体中の前記ポリビニルアルコール水溶液は、滴下原液全体の15~20体積%であることを特徴とする前記請求項3に記載の滴下原液の調製方法であり、請求項5は、

滴下原液全体中のテトラヒドロフルフリルアルコールは、滴下原液全体の40~50体積%であることを特徴とする前記請求項3または請求項4に記載の滴下原液の調製方法であり、

請求項6は、

前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを攪拌しながら混合し、その後ガス抜き操作および純水添加操作をして体積調整を行うことを特徴とする前記請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の滴下原液の調製方法であり、

請求項7は、

顕微鏡写真である。

符号の説明

[0028] 1は反応容器、2は硝酸貯留槽、3は酸化ウラン投入ホッパー、4は加熱装置、5はNO_xガス処理装置および6は攪拌装置を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0029] (1) 滴下原液

この発明における滴下原液は、高温ガス炉用燃料核製造に好適に使用される硝酸ウラニルを含有する液である。この発明の滴下原液は、その粘度が15°Cにおいて $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2}$ Pa·s (40~65 cPを換算した値)である。滴下原液の粘度が前記範囲内にあると真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を形成することができる。

一方、粘度が前記下限値よりも下回ると、重ウラン酸アンモニウム粒子の形が悪くなり易く、真球度の良好な重ウラン酸アンモニウム粒子を形成することができないことがある。また粘度が前記上限値よりも大きいと、滴下原液の粘度が高すぎることによって、滴下ノズルに詰まりを生じて滴下ができなくなったり、内部欠陥のある重ウラン酸アンモニウム粒子が形成されることがある。

[0030] このような粘度を有する滴下原液としては、硝酸ウラニルとテトラヒドロフルフリルアルコールとポリビニルアルコールとを含有し、15°Cにおけるその粘度が $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2}$ Pa·sである溶液を挙げることができる。

[0031] なお、前記テトラヒドロフルフリルアルコールの代替材料として、オキセタン、テトラヒドロフラン、及びジオキサン等の炭素数1~4の水溶性環状エーテル、並びに2, 5-テトラヒドロフランジメタノール等の、炭素数が1~3のアルカノール基を前記環状エーテルに結合するアルカノール基含有水溶性環状エーテル等を挙げることができる。

[0032] なお、前記ポリビニルアルコールの代替材料として、ポリアクリル酸ナトリウム及びポリエチレンオキシド等の合成ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、及びエチルセルロース等のセルロース系ポリマー、可溶性でんぶん、及びカルボキシメチルでんぶん等のでんぶん系ポリマー、デキストリン、及びガラクトン等の水溶性天然高分子等を挙げることができる。

[0033] 硝酸ウラニルの滴下原液における含有量としては、通常、0.6~0.9mol-U/Lであ

る。硝酸ウラニルの含有量が前記範囲内にあると、真球度の良好な二酸化ウラン燃料核を再現性よく製造することができ、前記範囲を外れると、真球度の低劣な二酸化ウランが生成することがある。

[0034] 前記THFAの滴下原液全体における含有量としては、通常、40～50体積%が好ましく、43～47体積%がより好ましい。前記THFAの滴下原液における含有量が前記範囲内にあると、真球度の良好な二酸化ウラン燃料核を再現性よく製造することができ、前記範囲を外れると、真球度の低劣な二酸化ウラン燃料核が生成することがある。

[0035] 前記PVAの滴下原液における含有量としては、通常、10～15g/Lが好ましい。前記PVAの滴下原液における含有量が前記範囲内にあると、滴下原液の粘度を良好に維持することができて真球度の良好な二酸化ウラン燃料核を再現性よく製造することができる。含有量が10g/Lより小さい場合、真球度の低劣な二酸化ウラン燃料核が生成することがある。一方、含有量が15g/Lを超える場合、内部組織に欠陥のある二酸化ウラン燃料核を生成することがある。

[0036] この発明における滴下原液は、この発明の目的を阻害しない限り、その他の成分を含有することができる。その他の成分としては増粘剤、安定化剤等を含有していてよい。

[0037] (2) 滴下原液の調製方法

この発明の滴下原液調製方法は、図1に示されるように、硝酸ウラニル溶液とTHFAとを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調製し、PVAを水に溶解させてPVA水溶液を調製し、前記PVA水溶液とTHFAとを混合してPVA溶液を調製し、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記PVA溶液とを混合することを基本とする。

[0038] (2-1) 硝酸ウラニル溶液の調製

前記硝酸ウラニル溶液は、この発明に係る硝酸ウラニル溶液の調製方法により得ることができる。

[0039] この発明に係る硝酸ウラニル溶液の調製方法においては、硝酸(A)とウラン(B)とのモル比(A/B)、すなわち、硝酸のモル数を酸化ウラン、例えば、八酸化三ウランにおけるウランのモル数で除した値が重要である。

請求の範囲

[1] (削除)

[2] (削除)

[3] ~~(新規)~~ 高温ガス炉用の核燃料を製造するために用いられる重ウラン酸アンモニウム粒子を製造するための滴下原液の調製方法であって、硝酸ウラニル溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合して硝酸ウラニル混合溶液を調製し、ポリビニルアルコールを水に溶解してポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調製し、前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを混合して、15°Cにおける粘度を $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2}$ Pa · s に調製することを特徴とする滴下原液の調製方法。

[4] 滴下原液全体中の前記ポリビニルアルコール水溶液は、滴下原液全体の15~20体積%であることを特徴とする前記請求項3に記載の滴下原液の調製方法。

[5] 滴下原液全体中のテトラヒドロフルフリルアルコールは、滴下原液全体の40~50体積%であることを特徴とする前記請求項3または請求項4に記載の滴下原液の調製方法。

[6] 前記硝酸ウラニル混合溶液と前記ポリビニルアルコール溶液とを攪拌しながら混合し、その後ガス抜き操作および純水添加操作をして体積調整を行うことを特徴とする前記請求項3~請求項5のいずれか1項に記載の滴下原液の調製方法。

[7] 前記滴下原液中のウラン濃度が0.6~0.9 mol-U/Lであることを特徴とする請求項3~請求項6のいずれか1項に記載の滴下原液の調整方法。

[8] 前記ポリビニルアルコール水溶液と前記テトラヒドロフルフリルアルコールとを混合してポリビニルアルコール溶液を調製する際には、ポリビニルアルコール水溶液の温度が低くても50°Cになる前に、テトラヒドロフルフリルアルコールを添加することを特徴とする前記請求項3~請求項7のいずれか1項に記載の滴下原液の調製方法。

[9] 重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の、硝酸ウラニルとポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを含有して成る滴下原液の調製方法であって、ポリビニルアルコールは乾燥重量で秤量して用いることを特徴とする滴下原液の調

製方法。

- [10] 前記乾燥したポリビニルアルコールが、吸湿したポリビニルアルコールを加熱処理して得られて成る請求項9に記載の滴下原液の調製方法。
- [11] 前記乾燥したポリビニルアルコールが、乾燥剤と共に保存されたポリビニルアルコールである請求項9に記載の滴下原液の調製方法。
- [12] (補正後) 硝酸ウラニル溶液が、硝酸(A)とウラン(B)とのモル比(A/B)が2.1~2.6となるように、前記硝酸と酸化ウランとを反応させて調製されることを特徴とする請求項3に記載の滴下原液の調製方法。
- [13] (補正後) 前記硝酸と酸化ウランとを、70~110°Cで反応させる前記請求項12に記載の滴下原液の調製方法。
- [14] (補正後) 前記硝酸と酸化ウランとの反応時に発生するNO_xガスを化学的に処理する工程を有する前記請求項12または13に記載の滴下原液の調製方法。
- [15] 重ウラン酸アンモニウム粒子製造用の滴下原液を調製するのに使用されるポリビニルアルコール溶液の調製方法であって、ポリビニルアルコールと水とを混合して、6~9質量%のポリビニルアルコール水溶液を調製し、前記ポリビニルアルコール水溶液とテトラヒドロフルフリルアルコールとを混合することを特徴とするポリビニルアルコール溶液の調製方法。
- [16] 前記ポリビニルアルコールと水とを、低くとも75°Cに加熱しながら溶解させることを特徴とする前記請求項15に記載のポリビニルアルコール溶液の調製方法。
- [17] 前記滴下原液に含まれるテトラヒドロフルフリルアルコールの含有量の1~50体積%に相当するテトラヒドロフルフリルアルコールと前記ポリビニルアルコール水溶液とを、低くとも50°C以上で混合することを特徴とする前記請求項15または請求項16に記載のポリビニルアルコール溶液の調製方法。